

EPOXY RESIN COMPOSITION AND ITS CURED PRODUCT

Publication number: JP2004285125 (A)

Publication date: 2004-10-14

Inventor(s): TAKAI HIDEYUKI +

Applicant(s): DAICEL CHEM; ASAHI DENKA KOGYO KK +

Classification:

- international: C08G59/24; C08G59/68; C09J163/00; C09K3/10; C08G59/00; C09J163/00; C09K3/10; (IPC1-7): C08G59/24; C08G59/68; C09J163/00; C09K3/10

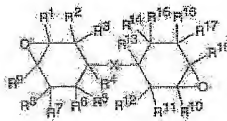
- European:

Application number: JP20030076477 20030319

Priority number(s): JP20030076477 20030319

Abstract of JP 2004285125 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an alicyclic epoxy resin which has a low water absorption coefficient under high temperature and high humidity and has a high insulation property. ; SOLUTION: This epoxy resin composition comprises (A) ≥ 50 wt. % of an epoxy compound having a structure of general formula (I) [X is a divalent group selected from the group consisting of O, S, SO, SO<SB>2</SB>, CH<SB>2</SB>, C(CH<SB>3</SB>)<SB>2</SB>, CBr<SB>2</SB>, C(CBr<SB>3</SB>)<SB>2</SB>, and C(CF<SB>3</SB>)<SB>2</SB>; R<SP>1</SP> to R<SP>18</SP> are each identically or differently H, a halogen, a hydrocarbon group (1 to 8C) which may contain one or more oxygen atoms or halogen atoms, or a 1 to 8C alkoxy group which may have one or more substituents] and, if necessary, (B) ≤ 50 wt. % of another epoxy compound. ; COPYRIGHT: (C)2005,JPO&NCIPI



Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-285125

(P2004-285125A)

(43) 公開日 平成16年10月14日(2004.10.14)

(51) Int. Cl.⁷

C08G 59/24
C08G 59/68
C09J 163/00
C09K 3/10

F I

C08G 59/24
C08G 59/68
C09J 163/00
C09K 3/10

テーマコード (参考)

4H017
4J036
4J040

L

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2003-76477 (P2003-76477)
(22) 出願日 平成15年3月19日(2003.3.19)

(71) 出願人 000002901
ダイセル化学工業株式会社
大阪府堺市東區町1番地
(71) 出願人 000000387
旭電化工業株式会社
東京都荒川区東尾久7丁目2番35号
(74) 代理人 100090491
弁理士 三浦 良和
(72) 発明者 高井 英行
広島県大竹市玖波4-4-1
Fターム(参考) 4H017 A431 AB09 AC03 AC16 AB05
4J036 AJ09 AJ10 DB18 DB19 DB21
DB22 FA01 FB07 GA15 JA01
JA06 JA07 JA08 JA09
4J040 EC002 EC261 GA03 GA23 KA03
MA10 NA17

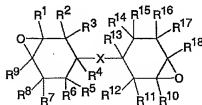
(54) 【発明の名称】 エポキシ樹脂組成物及びその硬化物

(57) 【要約】

【課題】 高温高湿下の吸水率が低く、絶縁性が高い脂環エポキシ樹脂。

【解決手段】 下記一般式 (I) の構造を有するエポキシ化合物 (A) 50重量%以上、及び必要に応じて加えられる他のエポキシ化合物 (B) 50重量%以下からなるエポキシ樹脂組成物。

【化1】



(I)

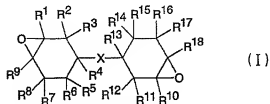
(式中、Xは、酸素原子、硫黄原子、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CBr}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CBr}_3)_2-$ 及び $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ からなる群から選択される2価の基である。R¹～R¹⁸は、それぞれ同一であっても異なってもよく、これらは、水素原子、ハロゲン原子、あるいは酸素原子もしくはハロゲン原子を含んでよい炭化水素基(炭素数1～8)、又は置換基を有してよいアルコキシ基(炭素数1～8)である。)

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式 (I) の構造を有するエポキシ化合物 (A) 50重量%以上、及び必要に応じて加えられる他のエポキシ化合物 (B) 50重量%以下からなるエポキシ樹脂組成物。r>0
【化1】



(I)

(式中、Xは、酸素原子、硫黄原子、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CBr}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CBr}_3)_2-$ 及び $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ からなる群から選択される2個の基である。R¹～R¹⁸は、それぞれ同一であっても異なってもよく、これらは、水素原子、ハロゲン原子、あるいは酸素原子もしくはハロゲン原子を含んでよい炭化水素基(炭素数1～8)、又は置換基を有してよいアルコキシ基(炭素数1～8)である。)

【請求項2】

他のエポキシ化合物 (B) が、環状脂肪族骨格にエポキシ基が付いた構造のエポキシ基を分子内に1つ以上持つエポキシ化合物である請求項1に記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項3】

請求項1又は2に記載のエポキシ樹脂組成物を、加熱によりカチオン種を発生させる化合物 (C) により硬化させてなるエポキシ樹脂硬化物。

【請求項4】

請求項1又は2に記載のエポキシ樹脂組成物を使用した表示材料に用いられる透明材料。

【請求項5】

請求項1又は2に記載のエポキシ樹脂組成物を使用した光により信号をやり取りする光ファイバーの接着または封止材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、特定の脂環式エポキシ化合物を使用したエポキシ樹脂組成物、その硬化物及び用途に関し、該硬化物は低吸水性の半導体封止剤等を与える。

【0002】

【従来の技術】

エポキシ化合物は、塗料、接着剤、絶縁材料一般など幅広い用途で使用されている。エポキシ化合物の中でも脂環エポキシ化合物は、ガラス転移点 (T_g) が高い硬化物が得られること、塩素含有量が少ないこと等から電子材料用途で使用されている。

【0003】

ところが、脂環エポキシ化合物は通常エステル結合を含有しており、硬化物の高温高湿下の吸水テストを行うと、ビスフェノール型エポキシ化合物やノボラック型のエポキシ樹脂に比べて劣ることがわかっている。そのため、脂環エポキシは硬化物の使用条件が厳しい場合、性能を維持できないことがあった。特に、半導体関連の分野で封止材や接着剤の信頼性をテストする場合、厳しい条件で吸水率の測定を行うために、脂環エポキシ樹脂では、吸水率が大きくなり、その分野においてあまり広く使用されなかった。

特開平9-80251などにみられる光ファイバーなどの光学部品固定用接着剤は、低膨張で吸水率の低い硬化物が望まれている。(例えば特許文献1参照。)

又、近年、液晶板などの表示パネルを持つ携帯用機器は、軽量化のためガラスから樹脂製の透明板に変更する動きがあるがこれらの用途でも耐熱性、透明性が求められている。

【0004】

【特許文獻1】

特開平10-116934号公報（請求項1、実施例）

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、高温高湿下の吸水率が低く、絶縁性が高い脂環エポキシ樹脂を得ることである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

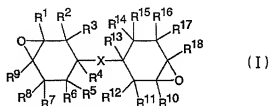
本発明者らは、特定の二環式ジエポキシ化合物を50%以上含有するエポキシ樹脂組成物を使用し、該組成物を加熱によりカチオン種を発生させる化合物により硬化させることにより、絶縁性が高く、従来の脂環エポキシ樹脂の欠点であった高温高湿下の吸水率を改善することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】

すなわち本発明の第1は、下記一般式（I）の構造を有するエポキシ化合物（A）50重量%以上、及び必要に応じて加えられる他のエポキシ化合物（B）50重量%以下からなるエポキシ樹脂組成物を提供する。

【0008】

【化2】



(I)

【0009】

（式中、Xは、酸素原子、硫黄原子、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CBr}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CBr}_3)_2-$ 及び $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ からなる群から選択される2価の基である。R1～R18は、それぞれ同一であっても異なってもよく、これらは、水素原子、ハロゲン原子、あるいは酸素原子もしくはハロゲン原子を含んでよい炭化水素基（炭素数1～8）、又は置換基を有してよいアルコキシ基（炭素数1～8）である。）

本発明の第2は、他のエポキシ化合物（B）が、環状脂肪族骨格にエポキシ基が付いた構造のエポキシ基を分子内に1つ以上持つエポキシ化合物である請求項1に記載のエポキシ樹脂組成物を提供する。

本発明の第3は、本発明の第1又は2に記載のエポキシ樹脂組成物を、加熱によりカチオン種を発生させる化合物（C）により硬化させてなるエポキシ樹脂硬化物を提供する。

本発明の第4は、本発明の第1又は2に記載のエポキシ樹脂組成物を使用した表示材料に用いられる透明材料を提供する。

本発明の第5は、本発明の第1又は2に記載のエポキシ樹脂組成物を使用した光により信号をやり取りする光ファイバーの接管または封止材料を提供する。

【0010】

【発明の実施の形態】

エポキシ化合物（A）

前記一般式（I）の構造を有するエポキシ化合物（A）

エポキシ化合物（I）は、対応する脂環式不飽和化合物（a）の二重結合をエポキシ化して得られる。

【0011】

上記脂環式不飽和化合物（a）は、対応する水酸基を有する化合物（a0）の脱水反応による合成が一般的であり、特開昭48-29899号公報、特開昭58-172387号

公報、特開2000-169399号公報にあるように、シクロヘキサノール構造を有する化合物より合成することができる。

脂環式不飽和化合物(a)は、置換基Xに対して3, 4位に二重結合を有するものが好ましい。

【0012】

従って、その原料となる水酸基を有する化合物(a0)としては、置換基Xに対して4位に水酸基を有するものが好ましく、分子中に水酸基の結合したシクロヘキサノール環を、少なくとも2つ以上含有する化合物を挙げることができる。

置換基Xは、酸素原子、硫黄原子、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-CBr_2-$ 、 $-C(CBr_3)_2-$ 及び $-C(CF_3)_2-$ からなる群から選択される2個の基であることが好ましいが、それに限定されず下記化合物に該当する2個あるいは3個以上の置換基であってもよい。

例えば、水添ビフェノール類、ジシクロヘキサノールメタン、ビス(ジメチルシクロヘキサノール)メタン、1, 2-ビス(シクロヘキサノール)エタン、1, 3-ビス(シクロヘキサノール)プロパン、1, 4-ビス(シクロヘキサノール)ブタン、1, 5-ビス(シクロヘキサノール)ペンタン、1, 6-ビス(シクロヘキサノール)ヘキサン、2, 2-ビス(シクロヘキサノール)プロパン、ビス(シクロヘキサノール)フェニルメタン、 α , α -ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)-4-4'-(4'-ヒドロキシ- α' , α' -ジメチルシクロヘキシル)-エチルベンゼン、3, 3-ビス(シクロヘキサノール)ペンタン、5, 5-ビス(シクロヘキサノール)ヘプタン、ドデカヒドロフルオレンジオール、トリス(シクロヘキサノール)メタン、トリス(シクロヘキサノール)エタン、1, 3, 3-トリス(シクロヘキサノール)ブタン、テトラキス(シクロヘキサノール)エタン、2, 2-ビス[4, 4'-ビス(シクロヘキサノール)シクロヘキシル]プロパン等及びこれらの混合物が挙げられる。

【0013】

エポキシ化剤

脂環式不飽和化合物(a)の二重結合をエポキシ化するために使用するエポキシ化剤としては、水分を実質的に含まない過カルボン酸を使用することが好ましい。これは、水存在下でエポキシ化反応を行うと、エポキシ基の開環反応が進みエポキシ化合物の収率が低下するためである。

実質的に水分を含まない過カルボン酸とは、具体的には脂肪酸過カルボン酸または脂肪酸過カルボン酸溶液中に含まれる水分が0.8~0.1重量%、好ましくは0.6~0.3重量%のものであり、例えば、特開昭54-3006号公報に記載されたように、アセトアルデヒドの空気酸化により製造される過酢酸のことである。

これは、過酸化水素から過カルボン酸を合成し溶媒により抽出し、過カルボン酸を作る場合に比べて連続して低い水分含量の過カルボン酸を大量に高濃度で合成できるため、実質的に安価に作ることができる。

過カルボン酸類としては過ギ酸、過酢酸、過安息香酸、過トリフルオロ酢酸等を用いることができる。このうち特に過酢酸は工業的に安価に製造可能で、かつ安定度も高く、好ましいエポキシ化剤である。

【0014】

脂環式不飽和化合物(a)に対するエポキシ化剤の使用量に厳密な制限がなく、それぞれの場合における最適量は、使用する個々のエポキシ化剤、所望されるエポキシ化度、使用する個々の被エポキシ化物等のごとき可変要因によって決まる。

エポキシ基が多い化合物が目的の場合、エポキシ化剤は不飽和基に対して等モルかそれ以上加えるのが好ましい。ただし、経済性、及び後記に述べる副反応の問題から2倍モルを超えることは通常不利であり、過酢酸の場合1~1.5倍モルが好ましい。

【0015】

エポキシ化反応は、装置や原料物性に応じて不活性溶媒使用の有無や反応温度を調節して行なう。不活性溶媒としては、原料粘度の低下、エポキシ化剤の希釈による安定化などの

目的で使うことができ、過酢酸の場合であれば芳香族化合物、エーテル類、エステル類などを用いることができる。

特に好ましい溶媒は、ヘキサン、シクロヘキサン、トルエン、ベンゼン、酢酸エチルである。

【0016】

反応温度域は、用いるエポキシ化剤の反応性によって定まり、好ましいエポキシ化剤である過酢酸については20〜70℃が好ましい。20℃以下では反応が遅く、70℃超では過酢酸の分解が起きる。

【0017】

反応混合物の特別な操作は必要なく、例えば脂環式不飽和化合物(a)とエポキシ化剤の混合物を1〜5時間攪拌すればよい。

得られたエポキシ化物の単離は適当な方法、例えば貧溶媒で沈降させる方法、エポキシ化物を熱水中に攪拌下に投入し溶媒を蒸留除去する方法、直接脱溶媒法などで行うことができる。

【0018】

本発明のエポキシ樹脂組成物は、上記で得られたエポキシ化合物(A)50重量%以上、及び必要に応じて加えられる他のエポキシ化合物(B)50重量%以下(ここで、(A)成分と(B)成分の合計は100重量%である。)からなり、好ましくは(A)成分60重量%以上である。

本発明のエポキシ樹脂組成物では、エポキシ化合物(A)の比率が50重量%より少ないと、ガラス転移点(T_g)が低下しすぎたり、高温高湿下の吸水率が上昇する。

例えば、水添ビスフェノールAのジエポキシ化合物等では、単独で使用するよりも他のエポキシ化合物(B)を5%以上加えることが好ましい。

【0019】

他のエポキシ化合物(B)

本発明で使用する、必要に応じて加えられる他のエポキシ化合物(B)は、環状脂肪族骨格にエポキシ基が付いた構造のエポキシ基を分子内に1つ以上持つエポキシ化合物である。

化合物(B)としては、例えば、3,4-エポキシシクロヘキシル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシ-6-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシル)アジペート、ビニルシクロヘキセンモノエポキシド、リモノエンエポキシドなどが挙げられる。

他のエポキシ化合物(B)には、次の反応性希釈剤を使用してもよい。低粘度シクロアルキレングリコールジグリシジルエーテルとしては、例えば、25℃における粘度が5,000cP以下の低粘度シクロアルキレングリコールジグリシジルエーテルが用いられる。このようなシクロアルキレングリコールジグリシジルエーテルとしては、例えば、シクロヘキサジメタノールジグリシジルエーテル、シクロヘキサジオールジグリシジルエーテルを挙げることができる。

【0020】

硬化剤(D)としては、一般的に用いられているものが使用可能である。硬化剤としては、液状のものでも、固体のものでも使用可能である。

硬化剤(D)としては、酸無水物を用いることができ、具体例としては、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ナジック酸無水物、メチルナジック酸無水物、クロレンジック酸無水物、ドデシル無水コハク酸、メチル無水コハク酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、ピロメリット酸無水物、および無水マレイン酸、3-又は4-メチル-1,2,3,6-テトラヒドロ無水フタル酸、3-又は4-メチル-ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチル-3,6-エンドメチレン-1,2,3,6-テトラヒドロ無水フタル酸、無水コハク酸、無水フタル酸、ナフタレン-1,8;4,5-テトラカルボン酸二無水物、シクロヘキサ-1,2,3,4-テトラカルボン酸3,4-無水物、5

ー(2, 5-オキシテトラヒドロ-3-フランリ)ー3-メチル-3-シクロヘキセセン-1, 2-ジカルボン酸無水物等を挙げることができる。

これらの酸無水物の配合量は、その当量がエポキシ樹脂の当量の0.1倍ないし1.1倍に相当する量であることが好ましい。酸無水物の当量が1.1倍を越えると、未反応の酸無水物が系中に取り残されて硬化物の特性を低下させるおそれがあり、0.1倍未満である場合には、酸無水物を添加した効果が十分に発揮されない。

これら酸無水物の市販品としては、大日本インキ化学工業製 エピクロンB-4400; 日立化成工業製 HN-2200、HN-5500、MHAC-P; 日本ゼオン製 Quinhard 200; 新日本理化学製 リカシッドTH、HH、MH-700、DDSA、HNA等が挙げられる。

【0021】

なお、本発明の樹脂組成物においてはフェノール類、芳香族アミン化合物、およびシアネートエステル化合物等の硬化剤がさらに配合され得る。

上記フェノール類の具体例としては、例えば、フェノール樹脂、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、およびポリビニルフェノールを挙げることができる。これらフェノール類の配合量は、その当量がエポキシ樹脂の当量の0.1倍ないし1.1倍に相当する量であることが好ましい。フェノール類の当量が1.1倍を越えると、未反応のフェノール類が系中に取り残されて硬化物の特性を低下させるおそれがあり、0.1倍未満である場合には、フェノール類を添加した効果が十分に発揮されない。

【0022】

加熱によりカチオン種を発生させる化合物(C)

本発明のエポキシ樹脂組成物を硬化させるためには、硬化剤として加熱によりカチオン種を発生させる化合物(C)を使用することができる。

化合物(C)は、加熱によりカチオン重合を開始させる物質を放出する化合物であり、重合開始剤であり、エポキシ樹脂100重量部に対して0.05〜5重量部、好ましくは0.1〜3重量部の範囲で配合される。この範囲で配合することにより、耐熱性、透明性、耐候性等の良好な硬化物を得ることができる。

化合物(C)としては、市販のスルホニウム塩系のもの、ヨードニウム塩系のものなどが使用できる。市販商品例としては、UVACURE 1591、SP-66、SP-170(旭電化工業製)、SI-100L、SI-60L(三新化学工業社製)等が挙げられる。

また、金属キレートのカチオン発生化合物(C)も使用できる。金属キレートとしては、アルミ、チタン、亜鉛などの金属と炭素数5〜12までのジケトン類又はアセト酢酸エステルを組み合わせたものが使用可能である。アセト酢酸エステルのアルコールとしては、炭素数1〜8のものが使用でき、直鎖でも分岐していてもよい。これら金属キレート組み合わせてビスフェノールSまたは、トリフェニルシラノールなどのシラノール化合物が使用される。

本発明のエポキシ樹脂組成物100重量部に対する化合物(C)の使用量は、0.1〜10重量部、好ましくは0.2〜7重量部、さらに好ましくは0.3〜5重量部である。

化合物(C)の使用量が0.1重量部未満では硬化が不十分となり、0.1重量部超では硬化物が発泡したり着色が大きくなり好ましくない。

【0023】

本発明のエポキシ樹脂組成物には、その他添加剤(E)として各種充填剤を添加することができる。

無機充填剤としては、本発明のエポキシ樹脂組成物の粘性、流動性、充填性を充分考慮した無機充填剤であれば、いずれのものであってもよく特に限定されるものではない。

従って、溶融シリカ、結晶性シリカ、ガラス、タルク、アルミナ、ケイ酸カルシウム、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、マグネシア、窒化ケイ素、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化ベリリウム、雲母、チタン酸マグネシウム、チタン酸バリウム、およびその他のものを使用することができ、またこれらのものは1種または2種(同種

または異種を問わない)以上混合して使用することができる。特に、溶融シリカ、結晶性シリカが好ましい。

無機充填剤の形状としては、破砕状、球状、亜球状、繊維状、鱗片状、およびその他の形状のものを使用することができ、これらのものは1種または2種以上を混合して使用してもよい。

なお、耐クラック性の補強効果を狙って、繊維状のものを使用することができる。繊維状の無機充填剤としては、チクニア、ホウ酸アルミニウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素、チタン酸カルシウム、塩基性マグネシウム、酸化亜鉛、グラファイト、マグネシア、硫酸カルシウム、ホウ酸マグネシウム、二酸化チタン、 α -アルミナ、クリソタイル、ワラストナイト、およびその他のウイスカー類、Eガラス繊維、シリカアルミナ繊維、シリカガラス繊維、およびその他の非晶質繊維、炭化ケイ素繊維、シリコニア繊維、 γ -アルミナ繊維、 α -アルミナ繊維、PAN系炭素繊維、ビッチ系炭素繊維、およびその他の結晶性繊維、およびその他の繊維を使用することができる。これらの繊維は、1種または2種(同種または異種を問わない)以上混合して使用することが可能である。上述した無機充填剤のなかでも、酸性あるいは中性のものが好ましく使用される。

無機充填剤は、エポキシ樹脂組成物の総量に対して30重量%以上80重量%以下の範囲で使用することができる。無機充填剤の配合量が30重量%未満では硬化物の熱膨張率が大きくなって耐熱衝撃性が不十分となる。一方、80重量%を超えると、本発明のエポキシ樹脂組成物を樹脂封止用にした場合、樹脂封止用エポキシ樹脂組成物の流動性が不十分となり間隙への充填性が低下して、未充填などの発生原因となる。

上述したように、本発明において使用され得る無機充填剤には、その他の無機充填剤を併用することができるが、エポキシ樹脂組成物の流動性や貯蔵安定性、半導体素子と基板との間の間隙への充填性を損なわないように、その配合量を決定することが望まれる。

【0024】

本発明のエポキシ樹脂組成物には、その他添加剤として各種酸化防止剤、UV吸収剤等を配合することもできる。

上述した成分に加えて、本発明のエポキシ樹脂組成物には、さらに以下に示すような任意の成分を配合させてもよい。

(1) 熱可塑性樹脂、ゴム成分、各種オリゴマー、およびその他のもの

上記成分(1)は、耐クラック性を向上させるために、本発明のエポキシ樹脂組成物の弾性率を下げる目的などで添加されるものである。熱可塑性樹脂の具体例としては、ポリアミド樹脂、芳香族ポリエステル樹脂、フェノキシ樹脂、ブチラール樹脂、MBS樹脂、ABS樹脂、シリコーン樹脂、シリコーンゴム、フッ素ゴム、およびその他のものがある。

(2) 各種プラスチック粉末、例えば各種エンジニアリングプラスチック粉末、平均1個以上のエポキシ基を有する有機ゴムおよびその他エポキシ基を有する低応力付与剤

上記成分(2)は、低応力性を付与するために添加されるものである。低応力性を付与する上記成分の最大粒径は、10 μ m以下で、好ましくは、5 μ m以下である。本発明のエポキシ樹脂組成物中の各成分の粒子サイズより大きい場合には、充填時に未充填が発生してしまう。

(3) シランカップリング剤、およびその他のフィラー表面処理剤、接着性付与剤、天然ワックス類、合成ワックス類、直鎖脂肪酸やその金属塩、酸アミド類、パラフィン類、およびその他の離型剤、カーボンブラック、二酸化チタン、およびその他の顔料、ハロゲン化合物、リン化合物、およびその他の難燃化剤、三酸化アンチモン、およびその他の難燃化剤、シリコーン化合物、ハイドロタルサイト類、およびその他のイオン捕捉剤、石油樹脂、ロジン、テルペン、インデン樹脂、およびその他の粘着性付与剤、およびその他の各種添加剤を、さらに必要に応じて、適宜配合してもよい。

【0025】

本発明のエポキシ樹脂組成物は、所定の原料を用いて通常よく知られている方法により製造することができる。

より具体的には、本発明のエポキシ樹脂組成物は、原料である各成分を所定量用意して、

万能混合機、同芯二軸ミキサーなどの混合機に供給して混合攪拌する方法、あるいは予め混合させた後、さらに三本ローラー、ボールミル、らいかい機、ホモジナイザー等を用いて、フィラー成分と樹脂成分とを均一に混合する方法、およびこれらの方法の一種または二種以上を組み合わせて使用することによって得ることができる。

本発明のエポキシ樹脂組成物を硬化させるには、エポキシ樹脂組成物に、加熱によりカチオン種を発生させる化合物(C)や硬化剤(D)を加えて、良く混合し、所定の温度に加熱して硬化させる。加熱温度は50〜220℃、好ましくは55〜200℃であり、加熱時間は5〜480分、好ましくは20〜360分である。

【0026】

用途

本発明の脂環骨格を持つエポキシ化合物は、単独重合、共重合又はさらに他の化合物と反応させることによって、様々なコーティング、インキ、接着剤、シーラント、成形又は成形品又は、これらを用いた他の用途のための中間体を生成することができる。

本発明のエポキシ樹脂組成物の用途の一般的例としては、家具コーティング、裝飾コーティング、シーラー、仕上げ塗り、飲料缶及びその他の缶コーティング、文字情報又は画像情報のインキ、電子部品用のシーラント、印刷版又は印刷回路版を開発するのに適したフォトレジスト、注型印刷ローラー、不飽和ポリエステル及びスチレンを主体としガラス、炭素、グラファイト又は、他の繊維によって強化された成形配合物又はシート形成配合物によって作られた成形品、難燃剤などがある。

なお、得られた本発明のエポキシ樹脂組成物は、半導体素子の樹脂封止用の組成物として使用されるだけでなく、他の用途においても使用することができるものである。典型的には、精密電子部品、精密電気部品、自動車部品、航空宇宙材料、摺動材料、耐熱積層板、マウント剤、注型材料分野、耐熱接着剤、耐熱塗料、およびその他の分野においても使用することが可能である。特に、液晶などのような表示材料に用いられる透明材料や、光により信号をやり取りする光ファイバーなどの接着または封止材料として用いられる。

【0027】

【実施例】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

「部」及び「%」は、それぞれ「重量部」及び「重量%」を表わす。

【0028】

【合成例1】

冷却管、温度計、窒素導入管を備えた1リットルのジャケッ付ラスコに水36g、硫酸水素ナトリウム12.0g、これに、イソプロピルデンジクロヘキサノール(アルドリッチ製)500g、ソルベッソ150(エクソン化学製)500gを加えて100℃で脱水反応させた。

水の留出が無くなった時点で反応終了とした。反応液をガスクロマトグラフィーで分析を行ったところ、96%の収率で2, 2-ビス(シクロヘキセニル)プロパンが生成していた。得られた反応液を、分液漏斗を用いて500mlのイオン交換水で洗浄した後、減圧蒸留し淡黄色透明液状の、2, 2-ビス(シクロヘキセニル)プロパンを38.7.0g得た。

この、2, 2-ビス(シクロヘキセニル)プロパン100gを、酢酸エチル300gを、ジャケッ付ラスコに仕込み、窒素を気相部に吹き込みながら、反応系内の温度を30℃になるように約2時間かけて実質的に無水の過酢酸の酢酸エチル溶液307.2g(過酢酸濃度29.1%、水分含量0.41%)を滴下した。過酢酸滴下終了後、30℃で3H₂熱成し反応を終了した。さらに30℃で反応終了液を水洗し、70℃/20mmHgで脱低沸を行い、エポキシ化合物99.4gを得た。

得られたエポキシ化合物の性状は、オキシラン酸濃度11.3%、粘度3550cP/25℃であり、¹H NMRからδ4.5〜5ppm付近の内部二重結合に由来するピークが消失し、δ2.9〜3.1ppm付近にエポキシ基に由来するプロトンのピークの生成

が確認された。

【0029】

【合成例2】

ビスF（即ち、ビス（4-ヒドロキシフェニル）メタン）500g、5%R_h-Al₂O₃を2.5g、メタノールの50%酢酸溶液500gをオートクレーブに仕込み、25℃で水を4時間吹き込み、水添反応を行った。反応終了後、触媒を除去し、減圧蒸留で溶媒を除去して、ビス（4-ヒドロキシシクロヘキシル）メタンを411g得た。

続いて、冷却管、温度計、窒素導入管を備えた1リットルのジャケット付きフラスコに、ビス（4-ヒドロキシシクロヘキシル）メタン200g、キシレン200g、硫酸4gを加えて脱水反応させた。水の留出が無くなった時点で反応終了とした。反応液をガスクロマトグラフィーで分析を行ったところ、96%の収率でジシクロヘキセニルメタンが生成していた。得られた反応液を、分液漏斗を用いて500mlのイオン交換水で洗浄した後、減圧蒸留し、無色透明液状のビス（3-シクロヘキセニル）メタンを175g得た。

このビス（3-シクロヘキセニル）メタン100gと酢酸エチル200gを、ジャケット付きフラスコに仕込み、窒素を気相部に吹き込みながら、反応系内の温度を25℃になるように約3時間かけて、実質的に無水の過酢酸の酢酸エチル溶液276.2g（過酢酸濃度：29.1%、水分0.41%）を滴下した。過酢酸滴下終了後、30℃で4hr熟成し反応を終了した。さらに30℃で粗液を水洗し、70℃/30mmHgで脱低沸を行い、ビス（3-シクロヘキセニル）メタンのエポキシ化物106.4gを得た。得られたエポキシ化化合物の性状は、オキシラン酸素濃度13.8、粘度2590cP/25℃であり、¹H NMRから δ 4.5〜5付近の二重結合に由来するピークが消失し、 δ 2.9〜3.3付近にエポキシ基に由来するプロトンのピークの生成が確認された。

【0030】

【合成例3】

ビス（4-ヒドロキシフェニル）スルホン800g、メタノール800g、5%R_h-Al₂O₃を3g、オートクレーブに仕込み、水を3時間吹き込み、水添反応を行った。反応終了後、触媒を除去し、減圧蒸留で溶媒を除去してビス（4-ヒドロキシシクロヘキシル）スルホンを709g得た。

続いて、冷却管、温度計、窒素導入管を備えた1リットルのジャケット付きフラスコに水36g、硫酸水素ナトリウム12.0g、これに、ビス（4-ヒドロキシシクロヘキシル）スルホン500g、ソルベツ150（エクソン化学製）500gを加えて110℃で脱水反応させた。

水の留出が無くなった時点で反応終了とした。反応液をガスクロマトグラフィーで分析を行ったところ、91%の収率で3,3'-ビス（シクロヘキセニル）スルホンが生成していた。得られた反応液を、分液漏斗を用いて500mlのイオン交換水で洗浄した後、減圧蒸留し無色透明液状の、ビス（3-シクロヘキセニル）スルホンを387.0g得た。

この反応物100gと酢酸エチル300gを、ジャケット付きフラスコに仕込み、気相部に窒素を吹き込みながら、反応系内の温度を40℃になるように約2時間かけて過酢酸の酢酸エチル溶液242.7g（過酢酸濃度：29.1%、水分含量0.41%）を滴下した。過酢酸滴下終了後、40℃で4hr熟成し反応を終了した。さらに30℃で粗液を水洗し、70℃/30mmHgで脱低沸を行い、脂質骨格を持ったエポキシ化化合物97.0gを得た。得られたエポキシ化化合物の性状は、オキシラン酸素濃度10.9%、粘度6700cP/25℃であり、¹H NMRから δ 4.5〜5付近の二重結合に由来するピークが消失し、 δ 2.9〜3.3付近にエポキシ基に由来するプロトンのピークの生成が確認された。

【0031】

【実施例1〜6及び比較例1〜2】

上記合成例で得られた脂質骨格を持ったエポキシ化化合物（A）、他のエポキシ化化合物（B）、及び加熱によりカチオン種を発生させる化合物（C）を表1に示す比率（単位：重量部）で混合し、下記条件で硬化させ、硬化物の吸水率、ガラス転移点、体積抵抗率を測定

した。結果を表1に示す。

硬化条件：65℃×2時間+150℃×1時間（比較例1のみ100℃×2時間+150℃×1時間）

【0032】

吸水率試験方法：

プレッシャークッカーテスターにて120℃/相対湿度95%の条件で96時間放置し吸水量から吸水率を測定。

ガラス転移点（T_g）：JIS K7198に準じて、TMA（セイコーインスツルメント社製TMA/SS 6100）にてガラス転移点を測定した。

体積抵抗率：23℃、ASTM D257に準じて行った。

【0033】

【表1】

表1

		実 施 例						比較例	
成分		1	2	3	4	5	6	1	2
A	合成例1	90	60	80					
	合成例2				100				
	合成例3					100	70		
B	CEL-2021P		40				30		100
	CEL-3000	10		20					
	HBE-100							100	
C	SI-100L	0.6	0.6	0.6	0.6	1.2	0.6	0.6	0.6
吸水率 (%)		1.5	2.2	1.9	1.2	1.3	2.6	0.9	7.3
T _g (℃)		300以上	203.1	198.6	223.3	210.5	183.4	42.9	159.8
								204.2	
体積抵抗率 (Ωcm)		8.7 ×10 ¹⁵	—	—	14.9 ×10 ¹⁵	—	—	1.71 ×10 ¹⁵	12.5 ×10 ¹⁵

【0034】

CEL-2021P：3，4-エポキシシクロヘキシルメチル 3'，4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート（ダイセル化学製）

CEL-3000：1，2，8，9-ジエポキシリモニン（ダイセル化学製）

HBE-100：水添ビスフェノールAジグリシジルエーテル型（新日本理化学製）

SI-100L：スルホonium塩系熱カチオン重合開始剤（三新化学工業社製）

【0035】

本発明によれば、前記プレッシャークッカーテスターにて120℃/95%の条件で96時間放置した場合の、硬化物の吸水率が3%以下、好ましくは2.7%以下のもので、体積抵抗率が、 $3 \times 10^{15} \Omega \text{cm}$ 以上、好ましくは $5 \times 10^{15} \Omega \text{cm}$ 以上のもので、ガラス転移点が170℃以上、好ましくは180℃以上のものが得られる。

【0036】

【実施例7～11及び比較例3】

上記合成例で得られた脂環骨格を持ったエポキシ化合物（A）、他のエポキシ化合物（B）、及び加熱によりカチオン種を発生させる化合物（C）を表2に示す比率（単位：重量部）で混合し、下記条件で硬化させ、硬化物の吸水率、ガラス転移点、体積抵抗率を測定した。結果を表2に示す。

硬化条件：65℃×2時間+150℃×1時間（比較例1のみ100℃×2時間+150℃×1時間）

【0037】

線膨張係数：熱機械分析装置（TMA）にて、5℃/分の昇温速度で測定した。

接着力：5mm/分の引張り速度で接着力を見た。

温度サイクル試験：-20℃から85℃までの温度サイクルを500回実施後、接着力の变化を見た。

【0038】

【表2】

表 2

		実施例					比較例
成分		7	8	9	10	11	3
A	合成例1	85	80	65			
	合成例3				80	75	
B	CEL-2021P			10	20	10	90
	CEL-3000	10		5		15	10
	OXE		15	20			
	水添BPA	5	5				
C	SI-100L	0.5	0.5		0.6		0.6
	SI-60L			0.7		0.8	
吸水率 (%)		1.4	1.3	1.8	1.9	1.7	7.7
線膨張係数 α (1/℃)		2.1×10^{-5}	2.2×10^{-5}	2.0×10^{-5}	2.4×10^{-5}	2.5×10^{-5}	3.3×10^{-5}
初期接着力 (kgf/cm ²)		50.4	54.5	48.3	46.9	48.1	47.8
温度サイクル後接着力 (kgf/cm ²)		44.5	49.1	41.5	40.1	43.5	15.2

【0039】

OXE：3-エチル-3-ヒドロキシメチル-オキセタン（宇部興産製）

水添ビスフェノールA（水添BPA）：リカビノールHB（新日本理化学）

【0040】

【実施例12～15及び比較例4】

上記合成例で得られた脂環骨格を持ったエポキシ化合物（A）、他のエポキシ化合物（B）、及び加熱によりカチオン種を発生させる化合物（C）を表3に示す比率（単位：重量部）で混合し、下記条件で硬化させ、硬化物のガラス転移点、透過率を測定した。結果を表3に示す。

透過率の測定：紫外-可視測定装置（Ubest-35、JASCO製）を用いて400nmの透過率の試験を行った。試験片は、3mm厚のスペーサーをはさみ、離型剤を塗布したガラス板の間にエポキシ組成物を注型し所定の条件硬化させた後、紫外-可視測定装置で透過率を測定した。温度試験は、120℃/95%×72hrで処理した後の透過率を測定した。

【0041】

【表3】

表 3

成分		実施例 1 2	実施例 1 3	実施例 1 4	実施例 1 5	比較例 4
A	合成例 1	7 0	8 0	6 5		
	合成例 2				7 5	
B	CEL-2021P			1 5		8 0
	CEL-3000	2 0		2 0	2 0	
	EHPE-3150	1 0	1 0		5	
	HEE-100					1 0
	OXE		1 0			1 0
C	SI-100L	0 . 6			0 . 6	0 . 6
	ALCH-TR		0 . 2 5	0 . 5		
	ビスフェノール S		0 . 3	1		
T _g (°C)		185	196 . 2	189 . 6	206 . 2	175 . 6
透過率 (%)		94	91	95	93	92
温度試験後透過率 (%)		85	83	80	83	71

【 0 0 4 2 】

ALCH-TR : アルミニウムトリシアセト酢酸エチル

【 0 0 4 3 】

【 発明の効果 】

本発明によれば、高温高湿下の吸水率が低い脂環エポキシ樹脂が得られ、半導体の封止剤等として好ましく使用できる。

【要約の続き】

【選択図】 なし